

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316866

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C25C 3/04

(21)Application number : 07-121733

(71)Applicant : GENERAL MOTORS CORP &lt;GM&gt;

(22)Date of filing : 19.05.1995

(72)Inventor : SHARMA RAM A

(30)Priority

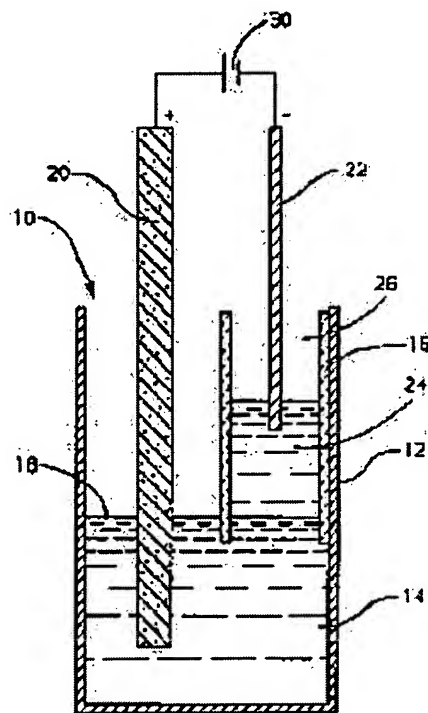
Priority number : 94 246011 Priority date : 19.05.1994 Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF MAGNESIUM METAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce the Mg in good productivity by electrolyzing an electrolyte molten salt contg. fluoride of Mg, Li, rare earth elements, etc., forming rare earth elements-contg. Mg alloy molten salts at a cathode, or further reacting the salts with  $\text{MgCl}_2$ -contg. molten salt.

CONSTITUTION: An electrolyte molten salt 14 comprising  $\text{LiF}$  of 27-32%,  $\text{MgF}_2$  of 24-30%, rare earth elements such as  $\text{NdF}_3$ , etc., of 35-40% and  $\text{MgO}$  of 2-8% is poured in a steel electrolyte bath, a graphite anode 20 and a steel anode 22 are inserted in the molten salt 14, and the current is supplied by a electric power source 30.  $\text{O}_2$  is generated at the anode 20 and reacted with the graphite electrode 20 into  $\text{CO}$  gas. At the cathode 22, molten metal of Mg-Nd alloy 24 is formed, floated on surfaces of the molten salt 14 owing to their small specific gravity and stored in the cathode chamber 26 consisting of fire-resistant alumina container 16 under non-oxidizing atmosphere. The Mg-Nd alloy fused 24 is taken out from the electrolyte bath 10, Nd in Mg-Nd alloy is extracted to separate by bringing into contact with the mixed molten salt of  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{NbCl}_3$ , the high purity molten Mg metal is produced.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]	19.05.1995
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2709284
[Date of registration]	17.10.1997
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	17.10.2000

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316866

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 5 C 3/04

識別記号

庁内整理番号

9269-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数9 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-121733

(22) 出願日 平成7年(1995)5月19日

(31) 優先権主張番号 2 4 6 0 1 1

(32) 優先日 1994年5月19日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590001407

ゼネラル・モーターズ・コーポレーション  
GENERAL MOTORS CORP  
ORATION

アメリカ合衆国ミシガン州48202, デトロ  
イト, ウェスト・グランド・ブルバード  
3044

(72) 発明者 ラム・オーター・シャーマ

アメリカ合衆国ミシガン州48098, トロイ,  
ホームウッド・ドライブ 2951

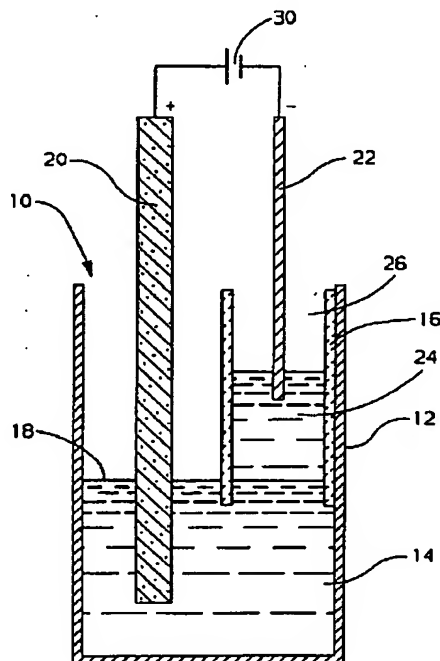
(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 マグネシウム金属の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 マグネシウム金属の製造方法を提供すること。

【構成】 酸化マグネシウム又は酸化的マグネシウム前駆物質をマグネシウムカチオン、稀土類元素カチオン及びフッ化物アニオンを含む熔融塩浴中に溶解し、得られるマグネシウム含有浴を電解して、マグネシウム-稀土類元素合金を製造する。このようなマグネシウム-稀土類元素合金はそのままでも有用性を有するが、マグネシウム合金の稀土類元素含量を減ずるための電解による方法及び科学的方法も開示する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化マグネシウムの電気分解によるマグネシウム金属の製造方法において、

マグネシウムカチオン、リチウムカチオン、稀土類元素カチオン及びフッ化物アニオンを含む溶融塩電解質混合物(14)に酸化マグネシウムを添加する工程であって、前記溶融塩混合物中に前記酸化マグネシウムを溶解するために、前記浴中の稀土類元素含量が前記酸化マグネシウム添加物と少なくとも化学的に当量である前記工程と；得られる溶液をカソード(22)とアノード(20)とを用いて電解して、カソード(22)における溶融マグネシウム(24)と、アノード(20)において放出される酸素含有ガスとを製造する工程であって、マグネシウムがカソード(22)に隣接する領域(16)において前記溶融塩電解質(14)上に浮遊し、アノード(20)において放出されるガスから化学的に単離された溶融金属層(24)として集積する前記工程と；前記混合物への酸化マグネシウム添加量と少なくとも化学的に当量である、前記塩混合物中の稀土類元素カチオン量を維持しながら、前記塩混合物に酸化マグネシウムを添加し続ける工程と；前記カソード領域から定期的に溶融マグネシウムを取り出す工程とを含む前記方法。

【請求項2】 前記溶融塩混合物が27～32重量%のフッ化リチウムと、24～30重量%のフッ化マグネシウムと、35～40重量%の稀土類フッ化物と、2～8重量%の酸化マグネシウムとを含む請求項1記載のマグネシウム金属の製造方法。

【請求項3】 前記電解質上に浮遊する溶融マグネシウムが前記溶融塩と反応して溶融マグネシウム中に半分より少ない量の稀土類金属を蓄積させ、また、前記カソード領域から取り出される溶融マグネシウムがマグネシウムと前記稀土類金属とを含む合金である請求項1又は2に記載のマグネシウム金属の製造方法。

【請求項4】 前記カソード領域から取り出されるマグネシウムと稀土類金属とを含む溶融合金が続いて塩化マグネシウムを含む溶融塩相と接触し、それによって前記合金中の稀土類金属を前記塩化マグネシウムと反応させて、前記合金から稀土類金属を移動させ、前記塩相からのマグネシウムと置換する請求項3記載のマグネシウム金属の製造方法。

【請求項5】 第1溶融塩混合物(106)としてのマグネシウムカチオン、リチウムカチオン、稀土類元素カチオン及びフッ化物アニオンを含む前記溶融塩混合物(106)に前記酸化マグネシウムを溶解する工程と；前記第1塩混合物を電解して、前記第1塩混合物(106)の表面上に浮遊する第1溶融合金プール(120)を形成する工程であって、前記第1溶融合金(120)が半分を越える量のマグネシウムと半分より少ない量の稀土類元素金属とから本質的に成る前記工程と；溶融合金を前記第1プールから移動させて、稀土類元素カチオ

ンと塩化物アニオンとを含む第2溶融塩混合物(108)に第2プール(128)として接触させる工程と；前記第2合金プール(128)と前記第2塩混合物(108)とを電解して、前記稀土類元素成分の少なくとも一部を前記第2合金プールから取り出して、所望の稀土類元素残留含量のマグネシウム金属を製造する工程とを含む請求項3記載のマグネシウム金属の製造方法。

【請求項6】 第1溶融塩混合物(106)としてのマグネシウムカチオン、リチウムカチオン、稀土類元素カチオン及びフッ化物アニオンを含む前記溶融塩混合物(106)に前記酸化マグネシウムを溶解する工程と；前記第1塩混合物(106)を電解して、前記第1塩混合物(106)の表面上に浮遊する第1溶融合金プール(120)を形成する工程であって、前記第1溶融合金が半分を越える量のマグネシウムと半分より少ない量の稀土類元素金属とから本質的に成る前記工程と；溶融合金を前記第1プール(120)から移動させて、稀土類元素カチオンと、ナトリウムカチオンと、カルシウムカチオンと、塩化物アニオンとを含む第2溶融塩混合物(108)に第2プール(128)として接触させる工程と；前記第2合金プール(128)と前記第2塩混合物(108)とを電解して、前記稀土類元素成分の少なくとも一部を前記第2合金プール(128)から取り出して、所望の稀土類元素残留含量のマグネシウム金属を製造し、稀土類元素成分の前記一部を前記第1プール(120)中に電気化学的に戻す工程とを含む請求項3記載のマグネシウム金属の製造方法。

【請求項7】 (a)溶融合金が前記第1プールから前記第2プールへ間欠的に移され、前記第2プールからマグネシウム金属が間欠的に取り出され；(b)前記第1塩混合物の稀土類カチオン含量が、少なくとも一部は、前記第2合金プールと第2塩混合物との電解のために維持される請求項6記載のマグネシウム金属の製造方法。

【請求項8】 酸化マグネシウムの電解によるマグネシウム金属の製造方法において、

マグネシウムカチオン、リチウムカチオン、稀土類元素カチオン及びフッ化物アニオンを含む第1溶融塩混合物(106)中に酸化マグネシウムを溶解する工程と；前記第1塩混合物(106)を電解して、前記第1塩混合物(106)の表面上に浮遊する第1溶融合金プール(120)を形成する工程であって、前記第1溶融合金が半分を越える量のマグネシウムと半分より少ない量の稀土類元素金属とから本質的に成る前記工程と；溶融合金を前記第1プール(120)から移動させて、稀土類元素カチオンと塩化物アニオンとを含む第2溶融塩混合物(108)に第2プール(128)として接触させる工程と；前記第2合金プール(128)と前記第2塩混合物(108)とを電解して、前記稀土類元素成分の少なくとも一部を前記第2合金プール(128)から取り出して、所望の稀土類元素残留含量のマグネシウム金属

を製造する工程であって、前記稀土類元素成分が最初に稀土類カチオンとして前記第2塩混合物(108)中に電気化学的に運ばれ、その後、稀土類元素金属として、前記第2塩混合物(108)の下方に横たわる熔融金属合金(136)中に運ばれる前記工程とを含む前記方法。

【請求項9】 半分を越える量のマグネシウムと半分より少ない量の稀土類金属とから本質的に成るマグネシウム-稀土類元素合金からのマグネシウム金属の製造方法であって、前記合金の熔融物を形成する工程；及び前記熔融物を、塩化マグネシウムと稀土類元素塩化物とを含む熔融塩相と接触させ、それによって前記合金中の稀土類金属を前記塩相と反応させて、稀土類金属を前記合金から移動させ、前記塩相からのマグネシウムと置換する工程を含む前記方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化マグネシウムを溶解することができる、ある一定の融合フッ化物塩含有電解質の、電解によるマグネシウム金属の製造への使用に関する。

【0002】

【従来の技術】米国特許第5,279,716号“酸化マグネシウムからのマグネシウム金属の製造方法”は、稀土類塩化物を含む実質的な塩化物系(substantially chloride-based)塩浴を電解質として用いる電解方法へのフィードストックとして低コスト酸化マグネシウムを用いる實際を開示する。この方法は、フィードストック材料としての酸化マグネシウム又は適当な前駆物質の使用を可能にするので、マグネシウム金属の製造コストを実質的に減ずる可能性を提供する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の方法は、塩化物電解質方法に比べて利益を提供するフッ化物塩電解質を用いる。フッ化物電解質の組成物は、電解質中のフッ化物を全く分解せずに、酸化マグネシウム電解のためにより広範囲な電位範囲を可能にする。フッ化物電解質の組成物はまた、より高いイオン伝導度と、より大きい酸化マグネシウム溶解容量と、より迅速な酸化マグネシウム溶解速度とを提供する。さらに、このフッ化物電解質方法は実際に純粋なマグネシウムから約15重量%ネオジムまでの範囲の安価で高品質のマグネシウム-稀土類合金(例えば、マグネシウム-ネオジム合金)を製造する方法である。

【0004】

【課題を解決するための手段】稀土類元素(RE、ランタニド群元素とも呼ばれる)のフッ化物塩が本発明の方法に用いられる。以下の説明では、フッ化ネオジム(NdF<sub>3</sub>)が代表的な稀土類フッ化物塩として挙げられる。しかし、以下に開示する方法の使用者が例えばマ

グネシウム製造のためのこのフッ化物塩電解質の成分として、例えばフッ化イットリウム、フッ化ランタン又はフッ化セリウムのような、種々な稀土類フッ化物を選択することができることを理解すべきである。

【0005】上述したように、本発明の目的は低コストで、効果的かつ安定な(robust)電解質と、マグネシウム金属を得る電解のための酸化マグネシウムの溶解方法とを提供することである。好ましい電解質はフッ化リチウム(LiF)、フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)及びフッ化ネオジム(NdF<sub>3</sub>)から本質的に成る。これらの成分の適当な電解質浴を形成して、約700°C~1000°Cの温度において操作することができる。酸化マグネシウムは電解質の5~10重量%の範囲内でこの浴において容易に反応し、溶解する。

【0006】例えば黒鉛アノードと銅カソードとを用いて電解を実施し、数ボルトDCの電位において実施することができる。電解は浴中のマグネシウムカチオンをマグネシウム金属に還元し、より濃厚な熔融塩電解質の表面にマグネシウム金属のブルを形成するように進行する。

【0007】したがって、浴のマグネシウムカチオン含量は減少し、酸化マグネシウムの適当な添加によって回復される。このような添加は、当然、明らかにオキシフルオリド(oxyfluoride)アニオンを形成する酸化マグネシウムとネオジムカチオンとの反応によって、浴の酸素含量を高める。電解プロセス中に、オキシフルオリドアニオン等は酸化され、例えば一酸化炭素及び二酸化炭素のような酸素含有ガスが黒鉛アノードにおいて放出される。

【0008】熔融マグネシウムは稀土類カチオン含有浴と接触し続けるので、マグネシウムが電解質と反応して、電解質上に浮遊するマグネシウム中に比較的少量の稀土類金属が含まれる。この含量は熔融金属層の10~15重量%までに増加する。マグネシウム-稀土類金属合金をフッ化物電解質上の金属ブルから取り出す。このマグネシウム合金は例えば鉄、ニッケル、銅又はホウ素のような、他の成分を実質的に含まない。このマグネシウム合金はそのまま用いることができる、又は化学的に若しくは電解によって処理して、合金の稀土類金属含量を減ずることができる。

【0009】本発明の化学的処理実施態様では、熔融マグネシウム-稀土類金属合金を、塩化マグネシウムと稀土類塩化物とを含む熔融塩混合物によって処理する。この塩化物塩の組合せは熔融合金中の稀土類金属と反応して、それぞれの稀土類塩化物を形成して、稀土類金属をマグネシウムと置換させる。このようにして、Mg-RE合金の稀土類含量を数分の一重量%まで減ずることができる。本発明の他の実施態様では、熔融マグネシウム-稀土類元素合金を、稀土類元素カチオンと塩化物アニ

オンとを含む熔融塩混合物を用いて電解して、稀土類成分を電解によってマグネシウム合金から取り出し、この場合にも合金の稀土類含量を数分の一重量%まで減ずることができる。この後者の電解プロセスの実施には数方法があり、この電解プロセスを本来のフッ化物電解質の電解と共に操作する及び/又は稀土類金属を別の副生成物として回収することができる。これらの方法は以下でさらに詳述する。

【0010】次に、本発明を、添付図面を参照しながら、実施例によって説明する。

【0011】

【実施例】

#### マグネシウムの製造

一般に、本発明の方法は、マグネシウム金属又は稀土類成分を含むマグネシウム合金を製造するための、熔融フッ化物塩電解質中への酸化マグネシウムの溶解と、その中における酸化マグネシウムの電解とに適用可能である。酸化マグネシウム又はその適当な前駆物質をフィードストックとして用いることができる。酸化マグネシウムの安価な供給源は当然マグネサイトであり、これは炭酸マグネシウムである。マグネサイトをキルン(kiln)中で加熱して、二酸化炭素ガスを駆逐して、この方法のフィードストックとして適した酸化マグネシウムを製造する。

【0012】本発明の重要な態様はフッ化物塩電解質の組成物である。電解質は最初は、適当な温度において溶解し、協同作用して、適当量の酸化マグネシウムを迅速に溶解し、マグネシウム金属の安定な製造のための電解媒質として役立つことができる電解質浴を形成するフッ化物塩の混合物として製造する。酸化マグネシウムと反応して、酸化マグネシウムを塩浴中に可溶であるマグネシウムカチオンと酸素含有アニオンとに転化させるために稀土類フッ化物を用いる。例えばフッ化イットリウム、フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化プラセオジウム、フッ化ネオジウム又はより高い原子番号で、より高価な稀土類金属のフッ化物のような、任意の稀土類金属フッ化物が使用可能である。本発明の方法をフッ化ネオジウムを用いて説明する。しかし、例えば、 $\text{LaF}_3$ 又は $\text{CeF}_3$ のような、他の稀土類金属フッ化物も使用に適することを理解すべきである。

【0013】マグネシウムは浴の成分であるので、フッ化マグネシウムがフッ化リチウムの使用と同様に好ましい。一般に、浴は大ざっぱに言えばほぼ同等な重量割合のフッ化リチウム、フッ化マグネシウム及びフッ化ネオジウムを含む。フッ化カルシウムは任意の成分である。この組成の熔融浴に酸化マグネシウムを加えると、酸化マグネシウムは明らかに浴中のフッ化ネオジウムと反応して、マグネシウムカチオンと恐らくオキシフルオリドアニオンとを形成する。しかし、本発明は酸化マグネシウムを溶解する特定の機構に限定されず、以下では、電解

質組成物を溶解した酸化マグネシウムを含むものとして述べる、但し、酸化マグネシウム自体は恐らく浴中に存在しないと思われる。したがって、一般に、電解質組成物は最初に約27~32重量%のフッ化リチウム( $\text{LiF}$ )、24~30重量%のフッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )、35~40重量%のフッ化ネオジウム( $\text{NdF}_3$ )及び2~約8重量%の酸化マグネシウムを溶解形で適当な好ましい電解質組成物として含むと考えられる。例えば約2重量%までの少量の酸化ネオジウムも電解質中に溶解することができる(恐らくそのオキシフルオリドとして)。したがって、適当には約700°C~1000°C、好ましくは750°C~850°Cの温度における熔融フッ化物電解質浴への固体酸化マグネシウムの添加は化学反応を生じて、固体酸化マグネシウムは溶解形の酸化マグネシウムに転化し、次にマグネシウム種がかなり確実にマグネシウムカチオン(+2)形(すなわち、 $\text{Mg}^{+2}$ )になり、酸素種は恐らくオキシフルオリド(例えば、 $(\text{NdOF}_2)^{-1}$ )又は他のアニオン化学種に転化すると思われる。

【0014】次に、電解反応が行われて、溶解酸化マグネシウムを液体マグネシウム金属と酸素含有ガス副生成物とに電気化学的に転化させる。この反応は適当な電解槽(cell)中で熔融金属と電解質とによって不活性ガス保護雰囲気下で行われる。このプロセスを連続操作方式で実施する場合には、 $\text{MgO}$ を添加し、 $\text{Mg-RE}$ 合金と副生成物のガスとを取り出し、塩組成を調整するための手段を備えなければならない。

【0015】一般に、電解槽に黒鉛アノードと銅カソードとを用いることが好ましい。電解質は、好ましくは鋼を含む、適当な化学的に適合性の容器に入れることができる。必要に応じて、アルミナを絶縁体物質として用いることができる。例えば一酸化炭素及び二酸化炭素のような酸素含有ガスがアノードにおいて生成され、放出され、カソードにおいては熔融低密度マグネシウムが生成されるので、酸素含有ガスが電解槽から熔融マグネシウム又はマグネシウム合金と接触せずに放出されるように、カソードコンパートメントをアノードコンパートメントから分離することが好ましい。図1は電解方法を実施するための電解槽の概略図である。

【0016】図1に関して、マグネシウム製造電解槽を一般に10で表示する。電解槽10は電解質14を含有する円筒形鋼容器12を含む。好ましい電解質は最初に重量%基準で33.4%のフッ化リチウム、23.7%のフッ化マグネシウム、35.3%のフッ化ネオジウム、7.0%の酸化マグネシウム及び0.6%の酸化ネオジウム( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )を含むように構成される。容器12内の電解槽10は、容器12によって支持され、電解質14の上面18の下方に及ぶが電解槽の底部にまでは達しない開放端部の耐火性アルミナ容器16によって2室に分割される。黒鉛アノード20は容器16の外部において

図示しない手段によって支えられ、電解質14中に浸漬される。銅カソード22は耐火性容器16内に取り付けられる(図示しない手段によって)。カソード22は最初は電解質14中に浸漬されるが、熔融マグネシウム層24が電解によって生成され、電解質14の表面18上に浮遊するカソード室26内に回収されるにつれて徐々に上昇する。電解槽は熔融マグネシウムの空気又は他の酸素供給源による酸化を阻止するように設計されるべきである。これはマグネシウムプールを適当な機械的封入によってなされることができる。これはまた、例えばアルゴン雰囲気のような不活性ガス雰囲気を用いても実施することができる。電解質が液体である温度の750~850℃に、電解質を図示しない手段によって加熱する。

【0017】電極(すなわち、アノード20とカソード22)間の電源30によって電位を印加する。電圧は約2.5ボルトに上昇する。電流は電解槽の容量に依存するあるレベルに達する。電気化学的反応: $Mg^{+2} + 2e^- \rightarrow Mg$ によってカソード室26にマグネシウム金属が生成される。最初に、反応が電解質14とカソード22との界面において生じ(浸漬時に)、その後、熔融マグネシウムのプール24と熔融フッ化物電解質14との界面において生ずる。電解質から誘導されるマグネシウム金属を補填するために電解質に追加の酸化マグネシウムを連続的に加えることができる。付随的に、酸素がアノード20における電解質14から反応: $O^{2-} + C \rightarrow CO(CO_2) + 2e^-$ に従って放出される。

【0018】フッ化ネオジムは一般にフッ化マグネシウムよりも安定であると考えられるが、プール24中のマグネシウムが電解質浴14中のネオジムカチオンと、恐らくプール24と浴14との間に平衡が達せられるまで、反応することが判明している。したがって、電解質上に浮遊する熔融合金プール24はマグネシウム中に溶解した若干のネオジム金属を含有する。

【0019】稀土類成分はマグネシウムにとって有益であり、マグネシウム-稀土類合金が熔融金属プールから取り出され、凝固され、そのまま用いられることができる。この合金は、マグネシウム中にしばしば見出される、例えば鉄、銅、ニッケル及びホウ素のような不純物を実質的に含まない。しかし、マグネシウムの稀土類金属含量を数分の一重量%までに減ずる化学的又は電解的処理のために、カソード室26から熔融マグネシウム稀土類合金を取り出す他の方法も存在する。

【0020】マグネシウム-稀土類元素合金の精製  
本発明の1方法によると、マグネシウム-ネオジム合金をまだ熔融時に製造電解槽10から取り出し、適当な塩化マグネシウム-塩化ネオジム熔融塩混合物と接触させて、好ましくないネオジムの溶解し、所望の組成のマグネシウム熔融物を得ることができる。熔融マグネシウム中のネオジム(又は他のランタニド成分)1モルが塩中

の塩化マグネシウム1.5モルと選択的に反応して、塩中に溶解する塩化ネオジム1モルと、熔融物中に混和できるマグネシウム1.5モルとを形成する。この反応の完成時に、熔融マグネシウムは熔融塩から分離して、最少量又は所定量のネオジムの含むマグネシウムとして凝固する。塩を室温にまで冷却し、水中に溶解し、水酸化マグネシウムによって処理して、塩化マグネシウム溶液と水酸化ネオジム沈殿物とを生成することができる。次に、水酸化ネオジムの乾燥酸化ネオジムに転化させ、これは電解槽に再循環物質として酸化マグネシウムと共に加えることができる。同様に、塩化マグネシウムを回収して、精製プロセスに用いることができる。

【0021】上記化学処理の代替え方法では、マグネシウム-ネオジム合金を図2に示すような、マグネシウム製造と精製の複合電解槽100において電解によって処理することができる。製造/精製電解槽のマグネシウム製造部分は図1と同じである。しかし、図2の電解槽100は容器102を横切って伸びるアルミナ耐火性仕切り104によって2室に分割された長方形の銅容器102である。図2に見られる左手の室は本発明によるマグネシウム金属の製造のための混合フッ化物塩電解質を含むために適する。106と表示されるこの電解質は図1の電解槽10の操作に関連して述べたものと同じ組成物又は他の適当なフッ化物塩組成物である。図2に見られる右手の室は、電解質106と組み合わせて、製造されるマグネシウム-ネオジム合金120を精製するために用いられる熔融塩化物塩電解質108を含むために適する。精製のために適した塩化物塩電解質108は塩化ナトリウム(又は他のアルカリ金属塩化物)、塩化カルシウム(又は他のアルカリ土類金属塩化物)、及び塩化ネオジム(すなわち、稀土類塩化物)を含むことができる。特定の好ましい電解質組成物の例は最初に26重量%の塩化ナトリウム、54重量%の塩化カルシウム及び20重量%の塩化ネオジムから成る。一般に、精製用電解質108中の低いネオジム(RE)含量が精製される合金中の低いネオジム(RE)含量を生ずる。マグネシウム製造フッ化物電解質106とマグネシウム合金精製用塩化物電解質108の両方は容器102のそれらの各室内に適当な手段によって約750℃~800℃の温度において熔融状態に維持される。容器102の作用電解質(operating cell)はアルゴン又は他の適当な不活性雰囲気下に維持され、フィードストック材料の導入及び生成物と副生成物の取り出しのための手段が備えられる。

【0022】黒鉛アノード110はフッ化物電解質106中に浸漬され、銅カソード112がフッ化物電解質106に関連して用いられる。カソード112はアルミナ耐火性仕切り116と118の範囲内にすなわちこれらの間に画定されるカソード室114内で作用するように適合し、維持される。フッ化物塩電解質106に関連して製造される、マグネシウム-稀土類金属を含有する溶



融合金120が結局は仕切り104の頂部上に上昇し、フッ化物電解質106と塩化物電解質108の両方の上に浮遊するように、カソード室114が耐火性仕切り104上に横たわることが見られる。アノード110が電解質106中に浸漬して維持されるアノード室122は、カソード室114の外側である。直流電位発生手段124はアノード110とカソード112の間に接続される。本発明によるマグネシウム製造電解槽の操作は図1に述べた操作と同じであるが、この場合には、一般に若干のネオジム又は他の稀土類金属を含むマグネシウム合金は、精製用塩化物電解質108に関連して生ずる精製プロセスを受けるために、混合不能な層又はブール120として電解質106と108の両方上に浮遊する。

【0023】本発明のマグネシウム製造—精製電解槽100の操作では、溶融マグネシウム—ネオジム合金120の一部を時々カソード室114から精製用アノード室126に移す、そこで精製すべき溶融合金は128と表示される。精製される合金が容器102の鋼壁上に維持される耐火性アルミナ仕切り130と耐火性アルミナ仕切り118との間に含まれることが見られる。したがって、溶融マグネシウム精製層128はアノード室126中に限定されるので、塩化物精製用電解質108上のみ

に浮遊する。鋼アノード132はマグネシウム精製ブール128中に浸漬される。ブール128と電解質128の両方は導電性であるので、アノード132は電解質108に達する必要がない。電位充電手段(electropotential charging means)134は鋼アノード132と鋼カソード112との間に接続される。したがって、本発明のこの実施態様では、フッ化物電解質マグネシウム製造電解質中の黒鉛アノード110と、マグネシウム精製用電解槽中の鋼アノード132の両方は鋼カソード112に関して電氣的に正である。

【0024】電解質106を含むマグネシウム製造電解槽は図1に関連して述べた製造電解槽10と実質的に同様に作用する。図2に図示するように電解槽が始動した後、マグネシウム金属がカソード室114内で電解質106とブール120との界面に製造される。上述したように、ブール120中のマグネシウム金属は電解質106中のフッ化ネオジムと反応するにつれて、ブール120中に蓄積するネオジム金属が形成される。しかし、精製用電解槽(電解質108)の操作に関して、ネオジム含有合金をブール120から移してブール128を形成する。アノード132が適当な電位でカソード112に電氣的に結合すると、ブール128からのマグネシウム金属はブール128と電解質108との界面において酸化される。ネオジム金属は酸化されて塩層108においてNd<sup>3+</sup>カチオンになる。同時に、電解質108中のNd<sup>3+</sup>カチオンは塩層108とマグネシウムブール120との界面において還元されて、ネオジム金属がブール120中に移動する。

【0025】したがって、精製用電解槽の総合効果はMg-Ndブール128からネオジム金属(Nd<sup>0</sup>)のみを電解質108(Nd<sup>3+</sup>)によってMg-Ndブール120へ移すことである。このようにネオジムのブール120に戻すことによって、ブール120と塩浴106との間のネオジムの化学平衡が塩浴106からブール120へのネオジム移動をさらに遅延させる。図2に図示するマグネシウム製造—精製電解槽100の操作では、マグネシウム金属が製造電解槽において製造され、ネオジム金属をも含むブール120として一時的に蓄積される。ブール120の一部はブール128としてマグネシウム精製用電解槽に移される。この精製用電解槽では、ネオジム金属がブール128から逐次、精製用電解質108中に移され、ブール120中に戻される。したがって、精製ブール128中のマグネシウムは、1重量%未満である所望のRE含量までに、ネオジムを除去される。時々、MgOを製造電解槽に加え、生成物のマグネシウム合金をブール128から取り出す。ネオジムは電解槽100中に保留され、本発明のこの実施態様では、組成Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比較的少量のみを電解質106に加える必要がある。

【0026】図3は図2に示す電解槽操作と同様なマグネシウム製造—精製電解槽200の操作の代替実施態様を示す。電解槽200に関連して説明する方法は、図2の電解槽100に関連して説明した方法によってフルタイム規模で又は間欠的に実施することができる。図3に示す方法は図2に示す方法と、ネオジム又は他の稀土類成分が精製されるべきMg-REブール128からマグネシウム製造ブール中に戻されるのではなくネオジム回収ブール中へ移される点で異なる。図3に示すマグネシウム製造—精製電解槽は(電気接続を除いて)図2の電解槽と機械的に同じであるので、同様な要素は同じ参照数字によって示す。主要な相違は、鋼アノード132が充電手段134によって鋼容器102に接続し、鋼容器102が精製用電解槽(電解質108)のカソードとして役立つことである。さらに、精製用電解槽中で生成されるネオジム金属のための溶融金属回収ブールが存在する。この溶融金属回収ブール136は稀土類(例えば、ネオジム)と鉄又は亜鉛又は他の所望の合金成分との適当な共融合金又は低融点合金である。

【0027】マグネシウム製造/マグネシウム精製電解槽200の総合的操作は、大抵の点において、図2の電解槽100の操作と同じであるが、この場合にはマグネシウム合金ブール128からのネオジム又は他の稀土類成分が酸化され、塩化物電解質108中に移され、それから還元され、ネオジム回収ブール136に移される。図3に示す配置によると、稀土類成分はマグネシウム製造ブール120に戻されない。

【0028】アノード132をカソード102(鋼容器)からカソード112(図2)に交互に切り替える手



段を備えることによって、図示した電解槽200を、稀土類金属を間欠的に回収プール136中に回収し、次に交互にマグネシウム製造プール120中に戻すように操作することができる。複合電解槽200をネオジム製造方式のみで操作すべき場合には、耐火性仕切り104と118が単に、マグネシウム製造プール120のレベル上に達する単一仕切りでよいことは明らかであり、この場合には製造プール120が塩化物電解質108上に存在する理由は存在しない。

【0029】図3に示した実施態様では、マグネシウム金属がフッ化物電解質106を用いて電解槽中で製造され、一時的にプール120として蓄積される。プール120からのMg-RE合金は精製のためにプール128に移される。稀土類金属(Nd)は電気化学的にプール128から塩化物電解質を介してRE回収プール136に移される。したがって、プール128から適切にRE金属が除去されると、マグネシウムが電解槽200から取り出される。RE金属は回収プール136として取り出される。MgOとNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との適当な補充流又は供給流を電解質106に加える。

【0030】要約すると、そのRE-F<sub>3</sub>成分を含む本発明のフッ化物ベースド(fluoride-based)電解質は安価で、容易に入手可能なMgO又はMg前駆物質からマグネシウム金属を製造するための安定な電解プロセスを促進する。フィードストックと電解質とに関しては、この方法は氷晶石(cryolite)中に溶解したアルミナの電解によるアルミニウム製造のホール-ヘロルト(Hall-Heroult)方法に類似する。しかし、本発明の方法はそのまま使用できるか又は精製してマグネシウムを製造し、RE成分を再循環若しくは回収するマグネシウム-稀土類合金を製造する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるフッ化物電解質中で酸化マグネシウム電解を実施するための電解槽の概略図。

\*

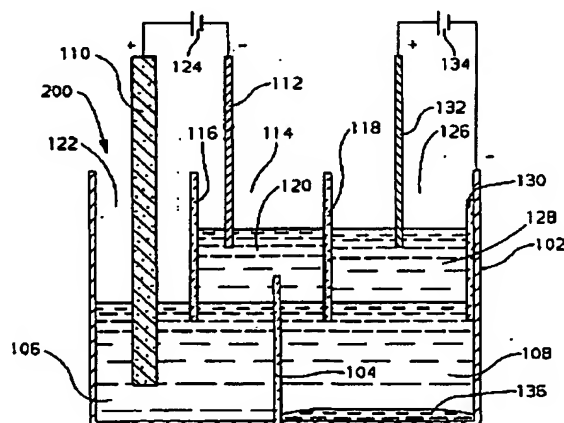
\*【図2】所望の純度のマグネシウムを回収するための第1操作方式を示すマグネシウム製造-精製電解槽の概略図。

【図3】所望の純度のマグネシウムを回収し、ネオジムの鉄-ネオジムプール中に回収するための第2操作方式を示す、図2と同様な概略図。

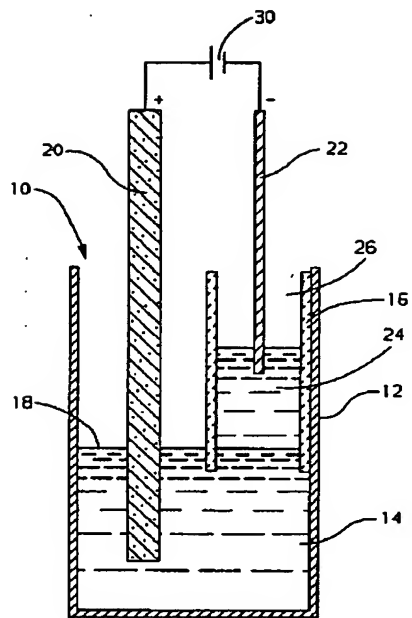
【符号の説明】

- 10. マグネシウム製造電解槽
- 12. 円筒形鋼容器
- 14. 電解質
- 16. 耐火性アルミナ容器
- 20. 黒鉛アノード
- 22. 鋼カソード
- 24. 溶融マグネシウム層
- 26. カソード室
- 100. マグネシウム製造/精製電解槽
- 102. 容器
- 104. アルミナ耐火性仕切り
- 106. 混合フッ化物塩電解質
- 108. 溶融塩化物塩電解質
- 110. 黒鉛アノード
- 112. 鋼カソード
- 114. カソード室
- 116. アルミナ耐火性仕切り
- 118. アルミナ耐火性仕切り
- 120. 溶融マグネシウム-ネオジム合金
- 122. アノード室
- 124. 電位発生手段
- 126. 精製アノード室
- 128. 溶融マグネシウム精製層
- 132. アノード
- 134. 充電手段
- 200. マグネシウム製造/精製電解槽

【図3】



【図1】



【図2】

